

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10044290
PUBLICATION DATE : 17-02-98

APPLICATION DATE : 08-08-96
APPLICATION NUMBER : 08210077

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM CORP;

INVENTOR : KOURA KOJI;

INT.CL. : B32B 7/02 B32B 9/00 F25D 23/06

TITLE : VACUUM HEAT INSULATION MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an excellent heat insulation performance with further reduced thermal conductivity without using fluorocarbon by using calcium silicate molding containing a specific ratio of inorganic fiber as a heat insulation core material.

SOLUTION: A calcium silicate molding containing 5 to 40wt.% of inorganic fiber is used as a heat insulation core material. A diameter of the fiber is normally 1 to 20 μ m and a length is normally 1 to 20mm. The fiber includes, for example, alumina fiber, ceramic fiber, carbon fiber, glass fiber, and rock wool, and the glass fiber is preferable. Siliceous raw material is amorphous or crystalline, and includes, for example, natural material such as diatomaceous earth, silica or quartz or industrial by-product such as silicon dust, or silica. The core material preferably contains a radiation heat absorbing material. Since the core material is a molding, in the case of discarding it, no environmental problem due to dust generation occurs.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-44290

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B 7/02	1 0 5		B 3 2 B 7/02	1 0 5
9/00			9/00	A
F 2 5 D 23/06			F 2 5 D 23/06	X

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-210077

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 8 月 8 日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 堀田 浩通

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 小浦 孝次

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 真空断熱材

(57) 【要約】

【課題】 珪酸カルシウム成形体を断熱芯材とした断熱材において、熱伝導率を更に低下させることであり、しかも、フロンを使用せずして優れた断熱性能を発揮し得る新規な真空断熱材を提供することにある。

【解決手段】 ガスバリアー性で且つ可撓性の容器により断熱芯材を減圧状態で密着包装してなる真空断熱材において、断熱芯材として、無機繊維を5～40重量%含有する珪酸カルシウム成形体を使用することを特徴とする真空断熱材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガスバリアー性で且つ可撓性の容器により断熱芯材を減圧状態で密着包装してなる真空断熱材において、断熱芯材として、無機繊維を5～40重量%含有する珪酸カルシウム成形体を使用することを特徴とする真空断熱材。

【請求項2】 無機繊維が繊維径1～20 μ m、繊維長1～20mmである請求項1に記載の真空断熱材

【請求項3】 無機繊維がガラス繊維である請求項1又は2に記載の真空断熱材。

【請求項4】 断熱芯材が、輻射熱吸収材を含有する請求項1～3の何れか1項に記載の真空断熱材。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、真空断熱材に関するものであり、詳しくは、断熱芯材として、珪酸カルシウム成形体に無機繊維を併用したことにより、優れた断熱性能を発揮し得る様に改良された真空断熱材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フロン発泡ウレタン断熱材は、熱伝導度の低いフロンを利用したものであり、優れた断熱材として広く使用されている。ところで、近時、フロンの使用が規制される状況にあるため、フロンを使用せずして優れた断熱性能を発揮し得る断熱材が要求されている。

【0003】近時、ガスバリアー性で且つ可撓性の容器（袋）内に断熱芯材としてシリカ粉末などの無機微粒子を収容した後、容器内を減圧状態になるように排気することにより、容器を断熱芯材に密着させてシールして成る真空断熱材が提案されている。しかしながら、上記の断熱材は廃棄の際に粉塵が発生して環境問題を引き起こす欠点がある。

【0004】そこで、無機微粒子のかわりに珪酸カルシウム成形体を用いることが提案されている（WO95/14881号公報参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】冷蔵庫等においては断熱材の軽量化或は小型化が要求されており、そのためには従来よりも熱伝導率の低い断熱材を用いれば、断熱材を小型化できるというものである。しかしながら、珪酸カルシウムのみからなる成形体を断熱芯材として用いた断熱材では、熱伝導率を更に低下させるには限界がある。本発明は、斯かる実情に鑑み成されたものであり、その目的は、珪酸カルシウム成形体を断熱芯材とした断熱材において、熱伝導率を更に低下させることであり、しかも、フロンを使用せずして優れた断熱性能を発揮し得る新規な真空断熱材を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の目的を達成すべく、真空断熱材の性能に関する観点から鋭

意検討を重ねた結果、断熱成形体の中で珪酸カルシウムと無機繊維の併用で得られる成形体が断熱芯材として優れていることを見出し、本発明の完成に至った。

【0007】即ち、本発明の要旨は、ガスバリアー性で且つ可撓性の容器により断熱芯材を減圧状態で密着包装してなる真空断熱材において、断熱芯材として、無機繊維を5～40重量%含有する珪酸カルシウム成形体を使用することを特徴とする真空断熱材に存する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の真空断熱材に使用される珪酸カルシウム成形体について説明する。本発明においては、断熱芯材として無機繊維を5～40重量%含有する珪酸カルシウム成形体を使用することを特徴とする。

【0009】珪酸カルシウム成形体中の無機繊維の含有量が5重量%に満たないと、得られる真空断熱材の熱伝導率の向上が見られず、また、強度の向上も不十分である。一方、40重量%を超えると珪酸カルシウムの含有量が少なくなり、形状保持性が低下する。無機繊維の含有量は、好ましくは10～40重量%である。また、無機繊維の繊維径は通常1～20 μ m、繊維長は通常1～20mmである。無機繊維としては、アルミナ繊維、ムライト繊維などのセラミック繊維、炭素繊維、ガラス繊維、ロックウールなどが挙げられ、ガラス繊維が好ましく利用される。

【0010】本発明で使用する珪酸カルシウム成形体は、珪酸質原料と石灰質原料とを水中に分散し、原料スラリーとした後、加熱下に水熱反応して珪酸カルシウム水和物を含有する水性スラリーを得、次いで当該水性スラリーを加圧脱水成形した後、乾燥するか又は水蒸気養生後に乾燥を行う方法によって製造される。無機繊維は、原料スラリーに添加しても、珪酸カルシウム水和物を含有する水性スラリーに添加してもよい。

【0011】珪酸質原料としては、非晶質または結晶質のいずれであってもよく、具体的には、珪藻土、珪石、石英などの天然品が挙げられる。また、シリコンダスト、湿式リン酸製造プロセスで副生する珪弗化水素酸と水酸化アルミニウムとの反応で得られるシリカ等の工業副産物が挙げられる。石灰質原料としては、生石灰、消石灰、カーバイド滓などが挙げられる。

【0012】通常、石灰質原料は嵩高の石灰粒子を含有する石灰乳に調整して使用される。このような石灰乳の調整には、例えば、特公昭55-29952号公報の記載などを参考にすることができる。嵩高い石灰乳としては、例えば、沈降容積が45ml以上のものが挙げられる。この場合の沈降容積は、直径が1.3cmで容積が50cm³以上の円筒状容器に石灰乳50mlを静かに注入し、20分静置後に測定した消石灰粒子の沈降容積（ml）を表す。

【0013】水熱反応の際、固形分（珪酸質原料と石灰

質原料)に対する水の量は15重量倍以上とされる。水熱反応は、飽和水蒸気圧が10kg/cm²以上の加熱条件下に1〜5時間行われ、珪酸カルシウム水和物を含む水性スラリーが得られる。上記の水性スラリーの加圧脱水成形は、フィルタープレスなどを利用して行われる。脱水成形機の脱水部の形状により、平板(パネル)や曲部を有する種々の形状(パイプなど)に成形することができる。脱水成形後の乾燥または水蒸気養生後の乾燥は通常150〜200℃の温度にて5〜30時間行われ、乾燥前の水蒸気養生は通常水熱反応の条件と同様の条件で行うことができる。

【0014】このようにして得られた繊維を含有する成形体は珪酸カルシウムの針状結晶が三次元的に絡合して形成されており、見かけ密度が0.02〜0.1g/cm³であり、圧縮強度は通常1.0kg/cm²以上であり、繊維を含まない珪酸カルシウム成形体と同等の密度でも強度が高くなっている。珪酸カルシウムの針状結晶は主としてトバモライト結晶、ゾノトライト結晶又はこれらの混合結晶である。これらの結晶系は水熱合成反応におけるCaO/SiO₂のモル比によって調整することができる。通常CaO/SiO₂のモル比は0.8〜1.2程度の範囲とされ、CaO/SiO₂のモル比が大きくなるに従ってゾノトライト結晶が優位に生成する。

【0015】本発明において、断熱芯材を構成する珪酸カルシウム断熱材は、輻射熱吸収材を含有することが好ましい。輻射熱吸収材としては、炭化珪素、酸化チタン等が好適に使用される。輻射熱吸収材は、通常、0.5〜30μmの微粒子として使用され、珪酸カルシウム断熱材の製造工程において、例えば、珪酸カルシウム水和物を含有する水性スラリー中に添加される。そして、輻射熱吸収材添加量は、珪酸カルシウム成形体の、通常0.5〜20重量%とされる。

【0016】次に、本発明の真空断熱材に使用される容器について説明する。本発明において、容器としては、ガスバリアー性で且つ可撓性の容器(袋)を使用する。本発明においては、可撓性を有する限り、従来公知のガスバリアー性フィルムを使用することが出来る。プラスチックフィルムに金属箔もしくは金属酸化物を積層または金属を蒸着した複合フィルムや、塩化ビニリデン系樹脂フィルム、塩化ビニリデン樹脂コートフィルム、ポリビニルアルコール系フィルム等のガスバリアー性の優れたフィルムが挙げられる。通常、容器の形状は両端開放の筒状体である。

【0017】上記の金属箔としては代表的にはアルミニウム箔が挙げられ、蒸着用金属または金属酸化物としては、代表的にはアルミニウム、ケイ素酸化物マグネシウム酸化物が挙げられる。複合フィルムの層構成は、2層であってもよいが金属層又は金属酸化物層の両側にプラスチックフィルムを設けた3層構造が好ましい。3層構

造の複合フィルムにおいては外層フィルムに耐傷性の優れたフィルム(例えばポリエチレンフィルム)を使用し、内層フィルムにヒートシール性の優れたフィルム(例えばポリプロピレン)が使用される。

【0018】本発明の真空断熱材は容器内に無機繊維を含有する珪酸カルシウム成形体を収容した後、容器内を減圧状態となるように排気することにより成形体を減圧状態で密着包装することにより製造される。具体的には、両端開放の筒状容器の中央部に成形体を配置して真空包装機中に収容して排気処理を行い所定の真空度に到達した時点で容器の両端をシートシールする。この際、珪酸カルシウム成形体の針状結晶の三次元的絡合による連通機構のため排気処理を容易に行うことができ、高度の減圧状態を容易に得ることができる。また、珪酸カルシウム成形体に含まれる無機繊維により、優れた断熱性能と強度を兼ね備えることができる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例で更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

<実施例1〜5および比較例1〜3>生石灰(CaO:純度96.2重量%)49.6重量部に温水496重量部を加えて消和し、25℃での粘度が25ボイズ(沈降容積が46ml)の石灰乳を得た。ここで、沈降容積とは、直径が1.3cmで容積が50cm³の円柱状容器に石灰乳50cm³を静かに注入し、20分間静置後に測定した石灰粒子の沈降容積(ml)を表す。

【0020】次いで、上記の石灰乳に平均粒径10μmの珪石(SiO₂:純度96.4重量%)50.4重量部(CaO/SiO₂モル比1.05)を添加した後、固形分に対する総水量が35重量倍になるように水を加えた。このようにして得られた懸濁液をオートクレーブ中にて15kg/cm²、200℃の条件下3時間攪拌し反応させ沈降容積33mlでありゾノトライトを主成分とした珪酸カルシウム水和物の水性スラリーを得た。

【0021】上記の水性スラリーと繊維を表-1のような割合で混合し、汙水成型機に供給して加圧脱水成形を行い、縦200mm、横200mm、厚さ20mmの成形体とし、150℃で8時間乾燥し、珪酸カルシウム成形体を得た。熱融着層として20μmポリプロピレン、ガスバリアー層として12μmアルミおよびその保護層として15μmポリエチレンテレフタレートフィルムよりなるガスバリアー性で可とう性の容器内に上記の珪酸カルシウム成形体を収容した後、容器内を真空度0.05トルまで排気した後、容器を断熱芯材に密着させてシールして真空断熱材を得た。得られた真空断熱材の熱伝導率測入を表-1に示す。

【0022】

【表1】

表-1

	繊維		繊維径 (μ)	繊維長 (mm)	λ (Kcal/m \cdot hr \cdot °C)
	種類	添加量 (重量%)			
実施例1	ガラス繊維	10	6.5	3	0.006
実施例2	ガラス繊維	10	11	3	0.006
実施例3	ガラス繊維	10	13	3	0.006
実施例4	ガラス繊維	10	13	10	0.006
実施例5	ガラス繊維	20	13	10	0.005
比較例1	ガラス繊維	1	13	10	0.007
比較例2	ガラス繊維	100	13	10	0.009
比較例3	パルプ	10	—	—	0.007

【0023】表-1から、本発明の断熱材は、ガラス繊維単独およびガラス繊維を1重量%含有した断熱芯材を用いた断熱材に比べて優れた断熱性能を発揮し得ることが分かる。具体的には、平均温度20°Cの空气中で測定した熱伝導率は、比較例1、2では0.007~0.009Kcal/m \cdot hr \cdot °C程度であるのに対し、実施例では0.005~0.006Kcal/m \cdot hr \cdot °Cと大幅に低下し、断熱性が向上する。また、比較例3のように、有機繊維であるパルプをガラス繊維同様に添加しても断熱効果は向上しないことが分かる。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、断熱性能が向上した真空断熱材を提供することができる。これによって、従来と同程度の断熱性能を得るために、従来よりも厚みの薄い断熱材を用いればよく、断熱材の小型化、軽量化が可能となる。また、本発明で使用する断熱芯材は、成形体であるため、廃棄の際、粉体や不定形繊維の様な発塵による環境問題を惹起させることがないので、省エネルギー、フロン規制の状況下において、その工業的価値は顕著である。